

# 极性大、难挥发和热不稳定的多组份体系的 简易分析方法——快原子轰击质谱 与纸层析和薄层层析的联用\*

胡耀铭<sup>1</sup> 任三香<sup>2</sup> 温汉辉<sup>2</sup> 邓慧敏<sup>2</sup> 查庆民<sup>2</sup> 赵善楷<sup>2</sup> 姚钟平<sup>2\*\*\*</sup>

(1 复旦大学测试中心 上海 200433)

(2 中山大学测试中心 广州 510275)

**[摘要]**本文介绍两种简便的分析方法——快原子轰击质谱与纸层析、薄层层析的联用,并举例说明了这两种方法在极性大、难挥发、热不稳定的多组份体系的分析中的应用。结果表明,方法操作简便、快速、经济实用,可作为传统的色质联用(GC/MS 和 LC/MS)的补充。

**关键词:**快原子轰击质谱 纸层析 薄层层析

极性大、难挥发、热不稳定的多组份体系的分析一直是有机化学分析的一个难题。传统的方法主要用柱色谱对各个组份进行分离,然后再对各个组份进行定性。这种方法分析时间长、操作繁琐,所以样品量也大。液相色谱-质谱联用(LC/MS)是极性大、难挥发、热不稳定的多组份体系的较理想的分析手段,但 LC/MS 设备昂贵,目前在国内尚不普及,而且操作也较复杂。在此,我们介绍两种简便的分析方法,即快原子轰击质谱(FABMS)与纸层析(PC)及薄层层析(TLC)的联用。

FABMS 适合于分析极性大、难挥发、热不稳定的样品。TLC 是一种简便、快速的分离方法。而 PC 虽然七十年代后已逐渐被 TLC 取代,但仍不失为一种经济、简便的分离手段,特别适合于分离极性大、水溶性的化合物,如氨基酸、多糖等。联用技术的解决<sup>[1-4]</sup>,使 FABMS 可以直接分析 PC、TLC 的斑点,从而使 PC - FABMS、TLC - FABMS 联用成为可能。对于 PC,取样过程为用双面胶将要分析的斑点粘贴在 FAB 靶上,再向靶上滴加约 1  $\mu$ L 基质;对于 TLC,则先在靶面涂上约 1  $\mu$ L 的基质,然后将 TLC 斑点溶解于基质中(必要时滴加少量溶剂)。其它 FAB 分析步骤与常规分析一样。实验表明,PC 的滤纸及 TLC 的硅胶对结果都没有产生背景干扰。

PC - FABMS、TLC - FABMS 即先用 PC、TLC 对样品进行分离,然后用 FABMS 直接分析 PC、TLC 的斑点进行定性。由于取样技术的快速、简便,这两种方法可看成两种非在线联用。下面举例说明这两种方法在分析极性大、难挥发、热不稳定的多组份体系中的应用。

1997-11-20 收

\* 第七届北京国际分析测试学术报告会(1997)论文

\*\*\* 通讯联系人,现地址:香港科技大学化学系

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

所用仪器为 VG ZAB-HS 双聚焦色质联用仪。FAB 原子枪的条件为:电流 1 mA,电压 8 kV。Xe 气为轰击气体。FAB 靶由不锈钢制成,其横截面积为  $0.15\text{ cm} \times 0.60\text{ cm}$ 。谱图采集及处理在 PDP11/250 数据系统上进行。

所用化学试剂氨基酸、甘油及溶剂均为市售分析纯试剂。绞股蓝皂甙化合物(以下简称 A)从绞股蓝中分离得到,其甙元经硫酸水解确定为  $2\alpha$ -羟基人参二醇(图 1)。

### 1.2 PC-FABMS 分析氨基酸混合物

配制一个含多种氨基酸的水溶液,每种氨基酸的浓度为  $10\text{ mg/mL}$ ,在新华二号滤纸上用上行法将其展开。展开时将溶液在起点处点成一条直线,展开剂为正丁醇:冰醋酸:水 = 4:1:5。展开后,将滤纸一边用玻璃板盖住,另一边喷茚三酮进行显色。滤纸上显示 6 个斑点,比移值  $R_f$  分别为 0.07、0.14、0.27、0.32、0.47 和 0.53。将被盖住未显色的 PC 斑点用于 FABMS 分析。基质为甘油加少量稀 HCl。依次分析 6 个斑点及本底。

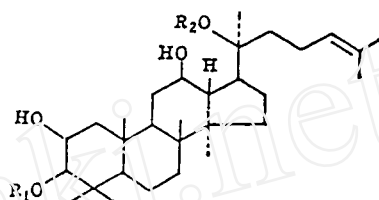


图 1 A 的化学结构

### 1.3 TLC-FABMS 分析 A 的降解产物

TLC 板由硅胶 G 加 0.6% CMC 在  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  的玻璃板上制成。将 A 与适量纤维素酶放于磷酸二氢钠缓冲液( $\text{pH} = 4.0$ )中于  $37\text{ }^\circ\text{C}$  水解 24 小时,然后将水解产物点成条状于 TLC 板上展开,展开剂为氯仿:乙酸乙酯:甲醇:水 = 15:40:22:10。展开结束后,将 TLC 板一边盖住,另一边用  $10\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  碳化显色。TLC 板上显示 8 个斑点, $R_f$  值分别为 0.16, 0.28, 0.37, 0.52, 0.56, 0.59, 0.67 和 0.71。经  $R_f$  值及 FAB 谱图比较,第 1 个斑点为 A 本身,第 2 至第 8 个斑点分别对应于 A 的逐级降解产物。用一根粘有少许甘油的针将被盖住未显色的 TLC 斑点移到涂有约  $1\text{ }\mu\text{L}$  甘油的 FAB 靶面上,再往上面添加一小滴 NaCl 甲醇溶液,然后进行 FABMS 分析,依次分析 8 个斑点。

## 2 结果与讨论

PC-FABMS 分析氨基酸混和物的结果如图 2 所示。每个谱图均有明显的准分子离子峰  $[\text{M} + \text{H}]^+$  及一些相关的碎片峰,有些谱图还显示了氨基酸与甘油的加合峰  $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。根据谱图提供的分子量及结构信息,可以很容易鉴别出 6 种氨基酸依次为胱氨酸、甘氨酸、苏氨酸、脯氨酸、酪氨酸和缬氨酸(图 2 中 a~f)。

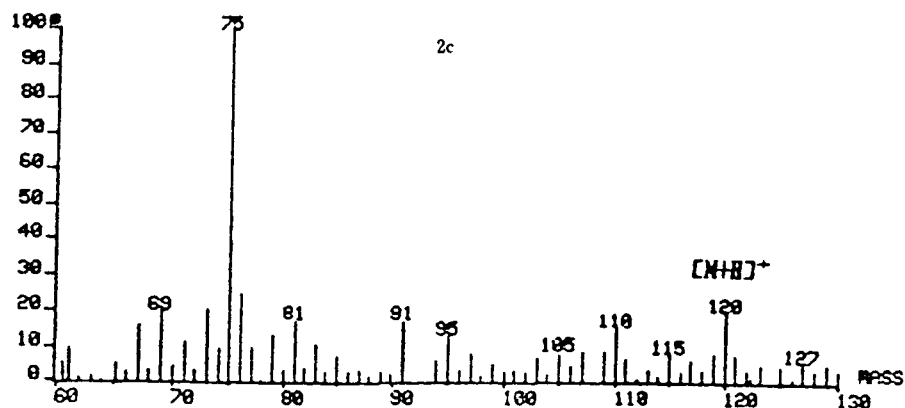
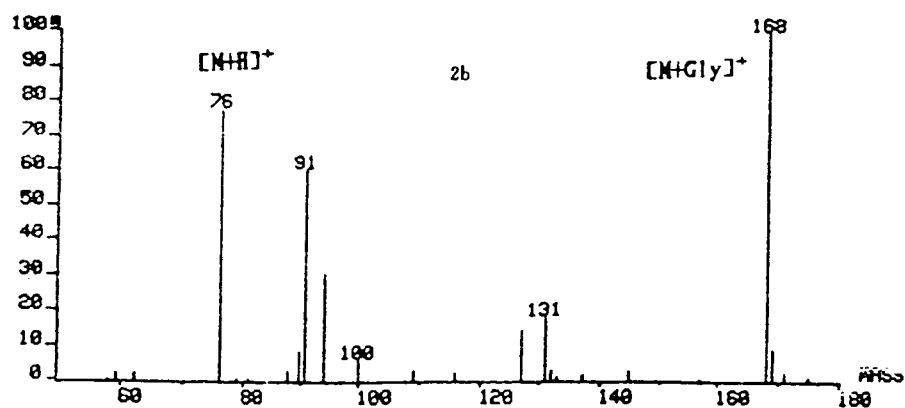
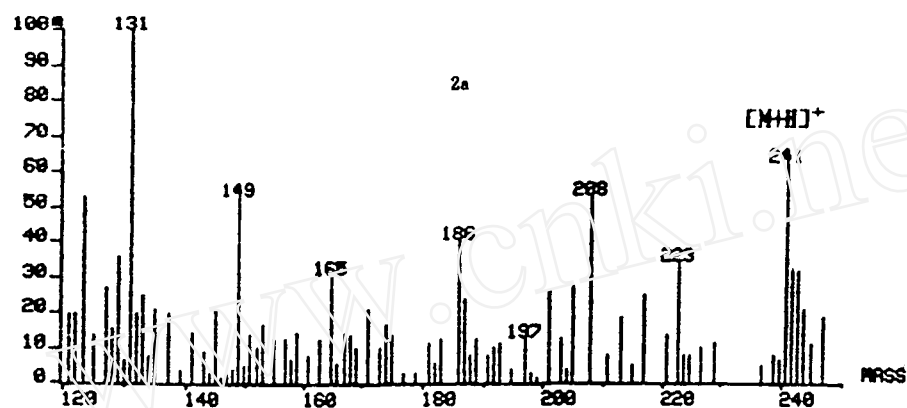
A 的降解产物的 TLC-FABMS 分析结果,每个斑点均显示了明显的准分子离子峰  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ,其  $m/z$  依次为 1131、985、969、823、823、807、661、661。根据第 1 个斑点与其它斑点准分子离子峰的质量差,可推断出第 2 至第 8 个斑点分别对应于降解产物 A-鼠李糖、A-葡萄糖、A-鼠李糖-葡萄糖、A-鼠李糖-葡萄糖、A-2 个葡萄糖-鼠李糖和 A-2 个葡萄糖-鼠李糖,从而可推断出两条寡糖链的糖基序列分别为鼠李糖-葡萄糖-和葡萄糖-葡萄糖-。

## 3 结论

实验结果表明,PC-FABMS 和 TLC-FABMS 不失为两种简便、实用的分离鉴定方法,其

分析时间短,所费样品量少,操作简便,可作为对传统的 GC/MS、LC/MS 的补充,用于分析极性大、难挥发、热不稳定的多组份体系。

用高效薄层层析(HPTLC)等方法增强分离能力,用高分辨质谱及串联质谱等方法增强定性能力将可使这两种方法更趋完善,目前这方面的工作正在进行中。



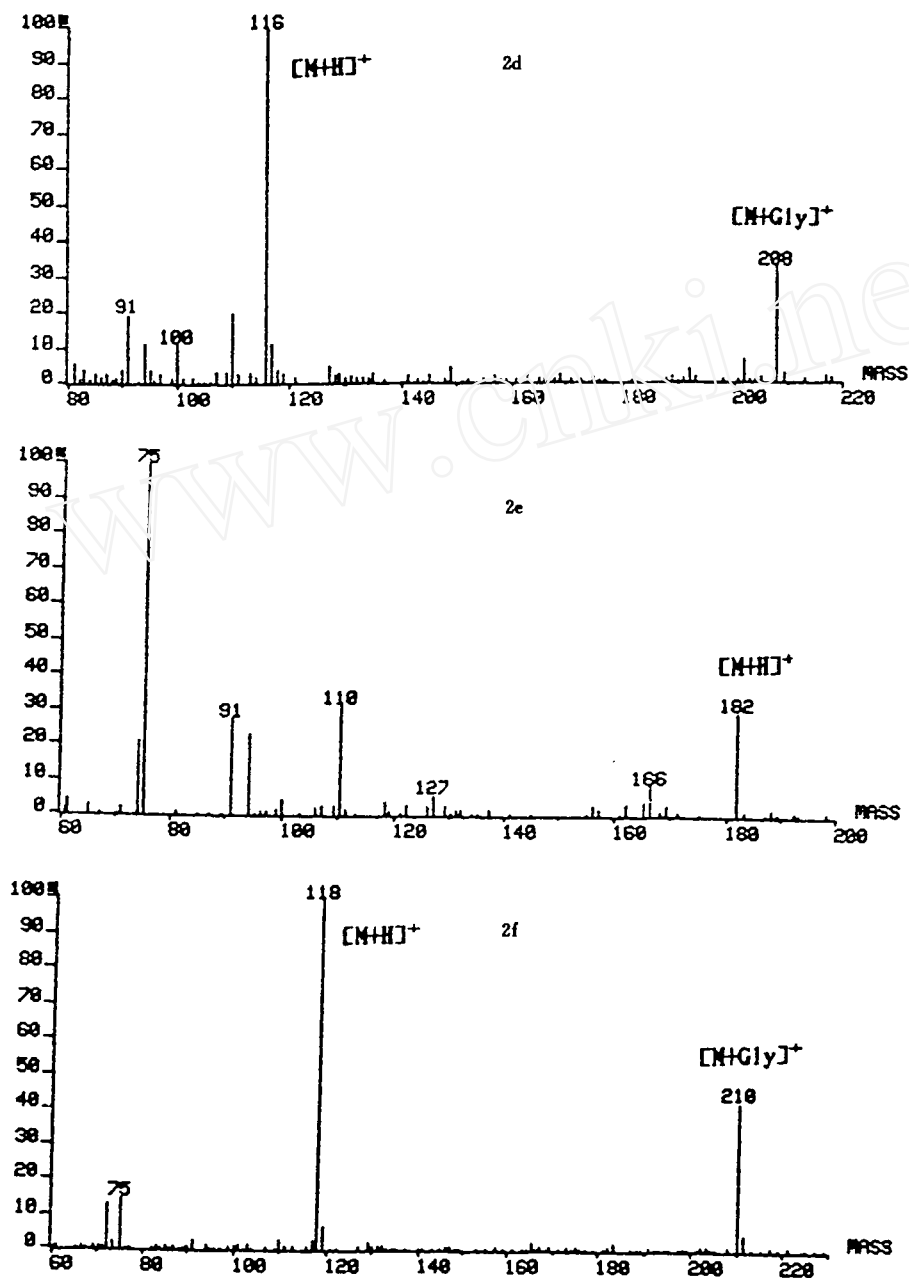


图 2 氨基酸混和物用 PC 分离后 6 个斑点的 FAB/MS 图  
(已扣除基质背景)

## 参 考 文 献

- 1 T T Chang, J O Lay Jr, R J Francel. *Anal Chem*, 1984, 56: 209 ~ 111
- 2 K J Bare, H Read. *Analyst*, 1987, 112: 433 ~ 436
- 3 Z P Yao, H H Wen, Q M Zha, W D He, S K Zhao. *Rapid Commun Mass Spec*, 1994, 8: 481 ~ 483
- 4 Z P Yao, G O Liu, H H Wen, W D He, S K Zhao, W M Hu. *J Planar Chromatogr* 1994, 7: 410 ~ 412

## Combinations of FABMS with PC and TLC for Analysis of Polar, Involative and Thermally Labile Mixtures

Hu Yaomin<sup>1</sup>, Ren Sanxian<sup>2</sup>, Wen Hanhui<sup>2</sup>, Deng Huimin<sup>2</sup>, Zha Qingmin<sup>2</sup>,  
Zhao Shankai<sup>2</sup>, Yao Zhongping<sup>2\*</sup>

(1. Center of Analsis & Meastenent, Fudan University,  
Shanghai 200433, China)

(2. Instrumentation Analysis & Research Center, Zhongshan University,  
Guangzhou 510275, China)

Received 1997-11-20

### Abstract

The combinatios of FABMS with PC and TLC and their application in the analyses of polar, involative and thermally labile mixtures were introduced in this paper. As two examples, a mixture of six amino acids and the hydrolysates of a gypenoside were analyzed by PC-FABMS and TLC-FABMS respectively. The results indicate that the two combinations are simple, effective, practical and easy to be popularized, they can be regarded as a complement to the conventioal combinations of MS with GC and LC.

**Key Words:** fast atom bombardment mass spectrometry, paper chromato graphy, thin-layer chromatog-raphy

\* Author for correspondence. Present address: Department of Chemistry, Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong.